

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-203934
(43)Date of publication of application : 25.07.2000

(51)Int.CI.

C04B 35/46
H01B 3/12
H01P 7/10

(21)Application number : 11-008307

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 14.01.1999

(72)Inventor : MURAKAWA SHUNICHI

(54) DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION FOR HIGH FREQUENCY AND DIELECTRIC RESONATOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dielectric porcelain composition for a high frequency, which has a high relative dielectric constant, high Q value and small temp. dependence of the relative dielectric constant and, further, is capable of maintaining high retentivity of Q-value at 120° C based on the room temp. (25° C), and a dielectric resonator.

SOLUTION: The formula, based on molar ratio of metal elements, of the composition of main components is expressed by $a\text{La}_2\text{O}_3.b\text{Al}_2\text{O}_3.c\text{SrO}.d\text{TiO}_2$, wherein a, b, c and d satisfy the following relations; $0.1061=a=0.2162$, $0.1050=b=0.2086$, $0.3040=c=0.4185$, $0.2747=d=0.4373$, $0.75=b/a=1.25$, $0.75=d/c=1.25$ ($a+b+c+d=1$). The dielectric porcelain composition for a high frequency contains Mn in an amount of 0.01–3.0 parts by weight expressed in term of MnO_2 per 100 parts by weight of the composition of the main components.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-203934

(P2000-203934A)

(43) 公開日 平成12年7月25日(2000.7.25)

(51) Int. C1.⁷
C 0 4 B 35/46
H 0 1 B 3/12 3 0 4
H 0 1 P 7/10

識別記号

F I
C 0 4 B 35/46
H 0 1 B 3/12 3 0 4
H 0 1 P 7/10

テーマコード*(参考)
E 4G031
5G303
5J006

審査請求 未請求 請求項の数 4

O L

(全7頁)

(21) 出願番号 特願平11-8307

(22) 出願日 平成11年1月14日(1999.1.14)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72) 発明者 村川 俊一

鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社国分工場内

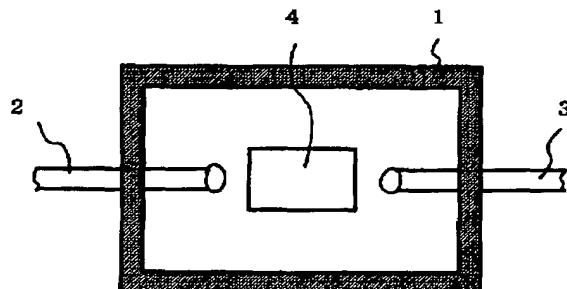
F ターム(参考) 4G031 AA05 AA07 AA09 AA11 AA19
AA29 BA09
5G303 AA01 AA02 AA05 AA10 AB06
AB08 AB11 BA12 CA01 CB01
CB15 CB18 CB32 CB35
5J006 HC07

(54) 【発明の名称】高周波用誘電体磁器組成物および誘電体共振器

(57) 【要約】

【課題】比誘電率が大きく、高Q値で、比誘電率の温度依存性が小さく、且つ室温(25°C)に対する120°CでのQ値の保持率を高く維持できる高周波用誘電体磁器組成物と誘電体共振器を提供する。

【解決手段】金属元素のモル比による組成式を $a \text{La}_2\text{O}_3 + b \text{Al}_2\text{O}_3 + c \text{SrO} + d \text{TiO}_2$ と表したとき、前記a、b、c、dが、 $0.1061 \leq a \leq 0.2162$ 、 $0.1050 \leq b \leq 0.2086$ 、 $0.3040 \leq c \leq 0.4185$ 、 $0.2747 \leq d \leq 0.4373$ 、 $0.75 \leq b/a \leq 1.25$ 、 $0.75 \leq d/c \leq 1.25$ (ただし、 $a+b+c+d=1$) を満足する主成分組成物100重量部に対して、MnをMnO₂換算で0.01~3.0重量部含有するものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】金属元素として少なくともLa、Al、SrおよびTiを含有する複合酸化物からなり、前記金属元素のモル比による組成式を

$$a\text{La}_2\text{O}_3 \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{SrO} \cdot d\text{TiO}_2$$

と表したとき、前記a、b、c、dが

0.1061 ≤ a ≤ 0.2162

0.1050 ≤ b ≤ 0.2086

0.3040 ≤ c ≤ 0.4185

0.2747 ≤ d ≤ 0.4373

0.75 ≤ b/a ≤ 1.25

0.75 ≤ d/c ≤ 1.25

(ただし、a+b+c+d=1) を満足する主成分組成物100重量部に対して、MnをMnO₂換算で0.01～3.0重量部含有することを特徴とする高周波用誘電体磁器組成物。

【請求項2】カーボン含有量が全量中0.02重量%以下であることを特徴とする請求項1記載の高周波用誘電体磁器組成物。

【請求項3】120°CにおけるQf値が、25°CにおけるQf値の75%以上であることを特徴とする請求項1または2記載の高周波用誘電体磁器組成物。

【請求項4】一対の入出力端子間に誘電体磁器を配置してなり、電磁界結合により作動する誘電体共振器において、前記誘電体磁器が、請求項1乃至3のうちいずれかに記載の高周波用誘電体磁器組成物からなることを特徴とする誘電体共振器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マイクロ波、ミリ波等の高周波領域において、高いQ値を有する高周波用誘電体磁器組成物および誘電体共振器に関するものであり、例えば、マイクロ波やミリ波などの高周波領域において使用される種々の共振器用材料やMIC用誘電体基板材料、誘電体導波路用材料や積層型セラミックコンデンサ等に用いることができる高周波用誘電体磁器組成物および誘電体共振器に関する。

【0002】

【従来技術】誘電体磁器は、マイクロ波やミリ波等の高周波領域において、誘電体共振器、MIC用誘電体基板や導波路等に広く利用されている。そこに要求される特性として（1）誘電体中では波長が $1/\epsilon_r^{1/2}$ に短縮されるので、小型化の要求に対して比誘電率が大きいこと、（2）高周波での誘電損失が小さいこと、すなわち高Q値であること、（3）共振周波数の温度に対する変化が小さく、且つ安定であること、以上の3つの特性が主として挙げられる。

【0003】従来、この種の誘電体磁器としては、例えば、BaO-TiO₂系材料、BaO-REO-TiO₂（但し、REOは希土類元素酸化物）系材料、MgT

iO₃-CaTiO₃系材料などの酸化物磁器材料が知られている（例えば、特開昭61-10806号公報、特開昭63-100058号公報等参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、BaO-TiO₂系材料では、比誘電率 ϵ_r が37～40と高く、Q値は40000と大きいが、单一相では共振周波数の温度依存性 τ_f が0のものが得にくく、組成変化に対する比誘電率及び比誘電率の温度依存性の変化も大きい。

そのため、高い比誘電率と低い誘電損失を維持したまま、共振周波数の温度係数 τ_f を安定に小さく制御することが困難であった。

【0005】また、BaO-REO-TiO₂系材料について、BaO-Nd₂O₃-TiO₂系あるいはBaO-Sm₂O₃-TiO₂系等が知られているが、これらの系では比誘電率 ϵ_r が60～100と非常に高く、また共振周波数の温度係数 τ_f が0のものも得られているが、Q値が5000以下と小さい。

【0006】さらに、MgTiO₃-CaTiO₃系材料ではQ値が30000と大きく、共振周波数の温度係数 τ_f が0のものも得られているが、比誘電率が16～25と小さい。

【0007】このように、上記のいずれの材料においても高周波用誘電体材料に要求される前記3つの特性を共に充分には満足していない。

【0008】さらに、これらの材料は、高周波領域において高いQ値が得られるものの、高温でのQ値が、室温でのQ値より大きく低下し、高Q値のメリットを十分享受出来ず、共振器の無負荷Qが小さくなるという問題があった。

【0009】そして、従来、Ln（希土類元素）-Al-Ca-Tiからなる誘電体磁器組成物が知られており、このような誘電体磁器組成物でも、比誘電率が38～45と高く、Q値も高く、共振周波数の温度係数 τ_f が0のものが得られるという優れた特性を有することができるが、高温（120°C）でのQ値の保持率が不十分であるという問題があった。また、通信業界の発展に伴ってもっと高いQ値の材料が要求されている。

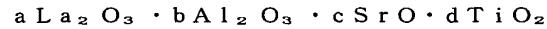
【0010】従って、本発明は、比誘電率が大きく、高Q値で、共振周波数の温度依存性が小さく、且つ室温に対する高温でのQ値の保持率を高く維持できる高周波用誘電体磁器組成物を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記問題に対して、検討を重ねた結果、金属元素として少なくともLa、Al、SrおよびTiを含有する複合酸化物からなり、これらの金属元素酸化物のモル比を制御するとともに、Mnを特定量含有することにより、比誘電率が大きく、高Q値で、共振周波数の温度依存性が小さく、室温におけるQ値に対する高温におけるQ値の保持率が高

い高周波用誘電体磁器組成物が得られることを知見した。

【0012】即ち、本発明の高周波用誘電体磁器組成物は、金属元素として少なくともLa、Al、SrおよびTiを含有する複合酸化物からなり、前記金属元素のモル比による組成式を



と表したとき、前記a、b、c、dが

$$0.1061 \leq a \leq 0.2162$$

$$0.1050 \leq b \leq 0.2086$$

$$0.3040 \leq c \leq 0.4185$$

$$0.2747 \leq d \leq 0.4373$$

$$0.75 \leq b/a \leq 1.25$$

$$0.75 \leq d/c \leq 1.25$$

(ただし $a+b+c+d=1$) を満足する主成分組成物100重量部に対して、MnをMnO₂換算で0.01~3.0重量部含有するものである。

【0013】ここで、磁器組成物中におけるカーボン含有量が全量中0.02重量%以下であることが望ましい。また、120°CにおけるQf値は、25°CにおけるQf値の75%以上であることが望ましい。

【0014】また、本発明の誘電体共振器は、一对の入出力端子間に誘電体磁器を配置してなり、電磁界結合により作動する誘電体共振器において、前記誘電体磁器が、上記高周波用誘電体磁器組成物からなるものである。

【0015】

【作用】本発明の高周波用誘電体磁器組成物によれば、主成分組成物として、金属元素として少なくともLa、Al、SrおよびTiを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を $a \text{La}_2\text{O}_3 \cdot b \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c \text{SrO} \cdot d \text{TiO}_2$ と表した時、a、b、c、dを特定の範囲に制御することにより、比誘電率が大きく、高Q値で、共振周波数の温度特性が良好で、安定となる。特に、本発明では、LaとSrを組み合わせて用いることに特徴があり、これにより、LaAlO₃とSrTiO₃の固溶体を形成でき、Qf値を向上できるのである。

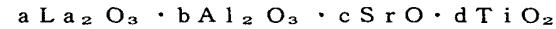
【0016】また、上記主成分組成物に対して、Mnを所定量の割合で含有することにより、安定したQf値を示し、25°CのQf値に対する高温(120°C)でのQf値の保持率を大きくすることができ、共振器の無負荷Qを大きくすることができます。

【0017】さらに、本発明では、磁器組成物中におけるカーボン含有量を全量中0.02重量%以下とすることにより、25°CのQf値に対する高温(120°C)でのQf値の保持率をさらに向上することができる。

【0018】また、120°CにおけるQf値が25°CにおけるQf値の75%以上である場合には、Q値の温度に対する安定性を高めることができる結果、さらに共振器の安定性を高めることができる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の高周波用誘電体磁器組成物は、金属元素として少なくともLa、Al、SrおよびTiを含有する複合酸化物を主成分組成物とするものである。かかる主成分組成物における前記金属元素のモル比による組成式を



と表したとき、前記a、b、c、dが

$$0.1061 \leq a \leq 0.2162$$

$$0.1050 \leq b \leq 0.2086$$

$$0.3040 \leq c \leq 0.4185$$

$$0.2747 \leq d \leq 0.4373$$

$$0.75 \leq b/a \leq 1.25$$

$$0.75 \leq d/c \leq 1.25$$

(ただし $a+b+c+d=1$) であることが重要である。これらのa、b、c、dを上記の範囲に限定した理由は以下の通りである。

【0020】即ち、 $0.1061 \leq a \leq 0.2162$ としたのは、 $0.1061 > a$ の場合、共振周波数の温度係数 τ_f が正に大きくなり、共振周波数の温度係数 τ_f の絶対値が30を大きく越えてしまい、 $a > 0.2162$ の場合は τ_f が負に大きくなり、 τ_f の絶対値が30を越えてしまい、また、比誘電率 ϵ_r も低下するからである。 a は、共振周波数の温度係数 τ_f およびQf値の点から、 $0.1211 \leq a \leq 0.1450$ の範囲が好ましい。

【0021】また、 $0.1050 \leq b \leq 0.2086$ としたのは、 $0.1050 > b$ の場合は共振周波数の温度係数 τ_f が正に大きくなり、 τ_f の絶対値が30を大きく越え、Qf値も低下するからであり、 $b > 0.2086$ の場合は τ_f が負に大きくなり、 τ_f の絶対値が30を越えてしまうからである。 b は、特に、 $0.1211 \leq b \leq 0.1623$ の範囲が好ましい。

【0022】さらに、 $0.3040 \leq c \leq 0.4185$ としたのは、 $0.3040 > c$ の場合には、共振周波数の温度係数 τ_f が負に大きくなり、 τ_f の絶対値が30を越えてしまうからである。 $c > 0.4185$ の場合には、共振周波数の温度係数 τ_f が正に大きくなったり、Q値が30000よりも低下するからである。 c は、特に、 $0.3377 \leq c \leq 0.3789$ の範囲が好ましい。

【0023】また、 $0.2747 \leq d \leq 0.4373$ としたのは、 $0.2747 > d$ の場合には、共振周波数の温度係数 τ_f が負に大きくなり、 τ_f の絶対値が30を越えてしまうからであり、 $d > 0.4373$ の場合は、共振周波数の温度係数 τ_f が正に大きくなり、 τ_f の絶対値が30を越えてしまうからであり、また、Q値が30000よりも低下するからである。特に、 $0.377 \leq d \leq 0.3789$ の範囲が好ましい。

【0024】さらに、 $0.75 \leq b/a \leq 1.25$ とし

たのは、 $0.75 > b/a$ の場合や、 $b/a > 1.25$ の場合には、 Q_f 値が大きく低下し、30000より低下するからである。 b/a は、 Q 値向上の点から、 $0.85 \leq b/a \leq 1.15$ であることが望ましい。

【0025】また、 $0.75 \leq d/c \leq 1.25$ としたのは、 $0.75 > d/c$ の場合は、比誘電率 ϵ_r が小さくなり、 $d/c > 1.25$ の場合には、比誘電率 ϵ_r が大きくなるからである。 d/c は、比誘電率 ϵ_r の点から、 $0.85 \leq d/c \leq 1.15$ であることが望ましい。

【0026】さらに、本発明は、上記主成分組成物100重量部に対して、MnをMnO₂換算で0.01～3.0重量部を含有することが重要である。即ち、Mnを含有させることによって、比誘電率 ϵ_r や共振周波数の温度係数 τ_f を変化させずに、 Q_f 値を安定させ、さらに、25℃の Q_f 値に対する、高温(120℃)の Q_f 値の低下率を小さくすることができる。

【0027】ここで、Mnの含有量をMnO₂換算で0.01～3.0重量部としたのは、3.0重量部を越えると Q_f 値が極端に小さくなり、共振周波数の温度係数 τ_f が正側にシフトするためである。一方、Mnの含有量がMnO₂換算で0.01重量部よりも少ない場合には、添加効果が殆どないからである。Mnの含有量は、誘電特性向上の点から、MnO₂換算で0.05～2.0重量部であることが望ましい。

【0028】さらに、本発明の高周波用誘電体磁器組成物では、25℃の Q_f 値に対する高温(120℃)の Q_f 値の低下率を小さくするという点から、磁器組成物中のカーボン含有量が全量中0.02重量%以下、特に0.01重量%以下であることが望ましい。

【0029】このカーボンは、磁器の一般的な作製過程で、成形用の有機バインダを添加する場合、通常、0.04重量%程度含有される。そこで、本発明によれば、有機バインダを含有する成形体を大気などの酸化性雰囲気中で、600℃以上で10時間以上、特に800℃以上で15時間以上の条件で脱バインダ処理することが望ましい。

【0030】本発明によれば、カーボン量を上記の範囲に制御することにより、120℃における Q_f 値を25℃における Q_f 値の75%以上とすることができる。

【0031】本発明の高周波用誘電体磁器組成物は、例えば、以下のようにして作製される。出発原料として、高純度の酸化ランタン、酸化アルミニウム、炭酸ストロンチウム、酸化チタンの各粉末を用いて、前述した所望の割合となるように秤量後、純水を加え、混合原料の平均粒径が2.0μm以下となるまで10～30時間、ジルコニアボール等を使用したミルにより湿式混合・粉碎を行う。

【0032】この混合物を乾燥後、1000～1300℃で2～10時間仮焼処理する。得られた仮焼物に、M

nO₂を前述した特定の範囲で添加し混合粉碎する。さらに所定量、例えば5重量%程度の成形用の有機バインダを加えてから整粒し、得られた粉末を所望の成形手段、例えば、金型プレス、冷間静水圧プレス、押し出し成形等により任意の形状に成形後、大気などの酸化性雰囲気中で温度が600℃以上、かつ保持時間が10時間以上の条件で脱バインダ処理し、この後、1500～1700℃の温度で1～10時間大気中において焼成することにより誘電体磁器が得られる。

10 【0033】本発明における誘電体磁器組成物では、La、Al、Sr、Tiの出発原料としては、酸化物以外に炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、水酸化物等のように、酸化性雰囲気での熱処理によって酸化物を生成し得る化合物を用いても良い。

【0034】本発明においては、磁器中に不可避不純物としてCa、Zr、Si、Ba等が混入する場合があるが、これらは、酸化物換算で0.1重量%程度混入しても特性上問題ない。

20 【0035】本発明の上記誘電体磁器組成物は、誘電体共振器用として最も有用である。本発明の誘電体共振器として、図1にTEモード型誘電体共振器の概略図を示した。図1の共振器は、金属ケース1の両側に入力端子2及び出力端子3を形成し、これらの端子2、3の間に上記したような組成からなる誘電体磁器4を配置して構成される。このように、TEモード型の誘電体共振器は、入力端子2からマイクロ波が入力され、マイクロ波は誘電体磁器4と自由空間との境界の反射によって誘電体磁器4内に閉じこめられ、特定の周波数で共振を起こす。

30 【0036】この信号が出力端子3と電磁界結合し出力される。また、図示しないが、本発明の誘電体磁器組成物をTEMモードを用いた同軸形共振器やストリップ線路共振器、TMモードの誘電体磁器共振器、その他の共振器に適用しても良いことは勿論である。

【0037】

【実施例】実施例1

出発原料として高純度の酸化ランタン(La₂O₃)、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、炭酸ストロンチウム(SrCO₃)、酸化チタン(TiO₂)の各粉末を用いて、それらを表1となるように秤量後、純水を加え、混合原料の平均粒径が2.0μm以下となるまで、ZrO₂ボールを用いたミルにより約20時間湿式混合、粉碎を行った。

40 【0038】この混合物を乾燥後、1200℃で2時間仮焼し、さらに5重量%のバインダーを加えてから整粒し、得られた粉末を約1ton/cm²の圧力で円板状に成形し、大気中で、脱バイ温度800℃、保持時間10時間の条件で脱バインダー処理を行い、この後、1500～1700℃の温度で2時間大気中において焼成した。

【0039】得られた磁器を平面研磨しアセトン中で超音波洗浄し、150°Cで1時間乾燥した後、室温(25°C)において、円柱共振器法により測定周波数3.5~4.5GHzで比誘電率 ϵ_r 、Qf値、共振周波数の温度係数 τ_f を測定した。Qf値は、マイクロ波誘電体において一般に成立するQ値×測定周波数f=一定の関係から1GHzでのQf値に換算した。

【0040】共振周波数の温度係数 τ_f は、-40~8*

*5°Cの範囲で測定した。さらに、Qf値については、120°CでのQf値も測定し、室温(25°C)でのQf値に対する120°CでのQf値の比をQf値の保持率として算出した。カーボン含有量は、管状抵抗炉を用い、赤外吸収法により測定した。これらの結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

試料 No.	La_2O_3	Al_2O_3	SrO	TiO_2	b/a	d/c	MnO_2 (重量部)	カーボン量 (重量%)	比誘電 率 ϵ_r	Qf GHz	保持率(%)	τ_f ppm/°C
	a	b	c	d								
1	0.1623	0.1623	0.3377	0.3377	1.0000	1.0000	1.00	0.010	37	77000	81.6	-13
2	0.1307	0.1597	0.3548	0.3548	1.2219	1.0000	1.00	0.008	38	51000	80.2	5
3	0.2105	0.1688	0.346	0.2747	0.8019	0.7939	1.00	0.008	31	56500	75.4	-27
4	0.1382	0.1438	0.3769	0.3411	1.0405	0.905	1.00	0.010	38	59800	79.2	2
5	0.1707	0.2088	0.346	0.2747	1.222	0.7939	1.00	0.008	33	61700	81.8	-23
6	0.1061	0.1061	0.3939	0.3939	1.0000	1.0000	1.00	0.008	45	52200	80.1	30
7	0.1801	0.1444	0.304	0.3715	0.8018	1.222	1.00	0.010	38	58600	78.8	-4
8	0.1452	0.1452	0.3956	0.314	1.0000	0.7937	1.00	0.008	34	47400	79.1	-7
9	0.1163	0.1259	0.4092	0.3486	1.0825	0.8519	1.00	0.004	38	56500	80.9	21
10	0.1211	0.1211	0.3789	0.3789	1.0000	1.0000	1.00	0.010	43	58800	84.4	16
11	0.1276	0.1383	0.3567	0.3744	1.0839	1.0499	1.00	0.001	43	49000	63.4	11
12	0.2162	0.1631	0.3041	0.3166	0.7543	1.0411	1.00	0.002	35	48800	78.1	-22
13	0.141	0.141	0.359	0.359	1.0000	1.0000	1.00	0.001	39	68600	84.5	1
14	0.1707	0.2088	0.3168	0.3041	1.222	0.9805	1.00	0.008	32	47800	77.7	-19
15	0.1071	0.105	0.3506	0.4379	0.9804	1.2473	1.00	0.004	46	49400	76.1	28
16	0.1125	0.175	0.4125	0.3375	1.2222	0.8182	1.00	0.006	35	50200	80.4	18
17	0.1515	0.1143	0.4185	0.3157	0.7545	0.7544	1.00	0.010	35	58900	80.5	3
18	0.1329	0.1658	0.3121	0.3862	1.2476	1.247	1.00	0.010	39	54800	79.1	1
19	0.1887	0.1887	0.3103	0.3103	1.0000	1.0000	1.00	0.008	35	78100	76.8	-28
20	0.1308	0.1114	0.3979	0.3599	0.8517	0.9045	1.00	0.008	39	53200	83.4	11
21	0.1844	0.1944	0.3058	0.3058	1.0000	1.0000	1.00	0.001	34	81000	81.9	-30
*22	0.1631	0.2162	0.2889	0.3538	1.3256	1.3256	1.00	0.008	35	28400	76.7	-32
*23	0.1061	0.1061	0.4392	0.3488	1.0000	0.7937	1.00	0.010	40	17300	79.8	31
*24	0.2143	0.2143	0.2857	0.2857	1.0000	1.0000	1.00	0.010	31	73800	81.1	-47
*25	0.1229	0.1843	0.3464	0.3464	1.4986	1.0000	1.00	0.008	37	13900	80.8	13
*26	0.1453	0.0989	0.3789	0.3789	0.6869	1.0000	1.00	0.006	43	14900	81.3	31
*27	0.1915	0.1878	0.3724	0.2483	0.9807	0.6868	1.00	0.008	26	53200	79.8	-32
*28	0.0874	0.0891	0.3294	0.4941	1.0194	1.500	1.00	0.004	63	8540	77.4	53
*29	0.1538	0.1538	0.2771	0.4157	1.0000	1.5002	1.00	0.008	43	10200	78.9	-32
*30	0.0882	0.0882	0.4118	0.4118	1.0000	1.0000	1.00	0.008	52	20000	80.7	55
*31	0.1061	0.1061	0.3388	0.449	1.0000	1.3253	1.00	0.010	49	15900	81.7	44
*32	0.1623	0.1623	0.3377	0.3377	1.0000	1.0000	1.00	0.008	39	35700	78.6	-17
*33	0.1623	0.1623	0.3377	0.3377	1.0000	1.0000	1.00	0.008	37	33000	77.8	-19
*34	0.1623	0.1623	0.3377	0.3377	1.0000	1.0000	1.00	0.008	35	31100	78.1	-28

*32 a=Nd203 b=Al203 c=CaO d=TiO2
*33 a=Nd203 b=Al203 c=SrO d=TiO2
*34 a=La203 b=Al203 c=CaO d=TiO2

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0042】表1からも明らかなように、本発明の範囲外の誘電体磁器組成物では、比誘電率又はQf値が低いか、あるいは τ_f の絶対値が30を超えていた。

【0043】これらに対し、本発明の誘電体磁器組成物では、比誘電率が30以上、Q値が30000(1GHzにおいて)以上、 τ_f が±30(ppm/°C)以内、120°CでのQf値が25°CでQf値に対して75%以上の保持率を有しており、優れた誘電特性が得られることが判る。

【0044】実施例2

次に、上記表1中の試料No.1、10、13と全く同様の主成分組成物に対して、表2に示す種々の割合でMnO₂粉末を添加した。その後、実施例1と同様にして得られた磁器の比誘電率 ϵ_r 、Qf値、共振周波数の温度係数 τ_f 、Qf値の保持率を測定した。その結果を表2に記載する。

【0045】

【表2】

試料 No	MnO ₂ 含有量 (重量部)	比誘電率 ϵ_r	Q f			τ_f ppm/°C	備考
			25°C	120°C	保持率(%)		
*35	—	37	72000	52100	72.4	-12	試料No 1 に添加
36	0.01	37	74800	61700	82.7	-12	
37	0.05	37	74800	62000	82.8	-12	
38	0.10	37	75200	63000	83.8	-12	
39	1.50	37	76400	62400	81.7	-12	
40	2.40	38	75800	61100	80.8	-11	
41	3.00	38	73800	58500	78.2	-11	
*42	3.20	39	69800	50700	72.6	-10	
*43	—	43	55000	39700	72.2	17	試料No 10 に添加
44	0.01	43	56900	47900	84.2	17	
45	0.05	43	57100	48600	85.1	17	
46	0.10	43	58300	50700	87.0	17	
47	1.50	43	58800	49500	84.2	18	
48	2.40	44	56500	46800	82.8	18	
49	3.00	44	56100	45100	80.4	18	
*50	3.20	44	53800	38900	72.3	19	
*51	—	39	66500	47000	70.7	1	試料No 13 に添加
52	0.01	39	67000	56000	83.6	1	
53	0.05	39	67200	58000	86.3	1	
54	0.10	39	67800	59700	87.9	1	
55	1.50	39	68000	57000	83.8	1	
56	2.40	40	67400	54500	80.9	2	
57	3.00	40	68900	53600	80.1	2	
*58	3.20	40	64700	45500	70.3	2	

*印は本発明の範囲外の試験を示す。

【0046】表2から、0.01～3.0重量部のMnを加えることにより、Mn無添加の試料No.31に比べてQ f値が高くかつ安定するとともに、高温(120°C)での室温(25°C)に対するQ値の保持率が高くなることがわかる。

【0047】実施例3

次に、上記表1中の試料No.1、10、13の組成物に対して、脱バイニング温度や時間を表3に示すように変更*

*する以外は、全く同様にしてカーボン含有量が異なる複数の磁器を作製した。そして、得られた磁器に対して、20 実施例1と同様にして比誘電率 ϵ_r 、Q f値、共振周波数の温度係数 τ_f 、Q f値の保持率を測定し、その結果を表3に記載する。

【0048】

【表3】

試料 No	脱バイ温 度(°C)	脱バイ时 間(hr)	カーボン含 有率(重量%)	比誘電 率 ϵ_r	Q f			τ_f ppm/°C	備考
					25°C	120°C	保持率(%)		
59	800	15	0.002	37	78800	67900	85.1	-12	試料No 1 に添加
60	800	10	0.004	37	79100	67000	84.7	-12	
61	600	10	0.005	37	78700	67200	85.4	-12	
62	400	20	0.008	37	77800	64300	82.5	-12	
63	400	10	0.010	37	77000	62800	81.6	-12	
64	600	3	0.015	38	72100	52800	73.2	-11	
65	400	8	0.020	38	70500	48700	69.1	-11	
66	400	5	0.025	38	62900	42000	66.8	-10	
67	800	15	0.002	43	64300	56500	87.9	18	試料No 10 に添加
68	800	10	0.004	43	64000	54800	85.6	18	
69	600	10	0.008	43	61700	52000	84.3	18	
70	400	20	0.008	43	59800	49900	83.4	18	
71	400	10	0.010	43	59800	50500	84.4	18	
72	600	3	0.015	44	57800	42900	74.5	18	
73	400	9	0.020	44	54800	40000	72.9	17	
74	400	5	0.025	44	49400	33900	68.6	17	
75	800	15	0.002	39	74800	63800	85.7	1	試料No 13 に添加
76	800	10	0.004	39	73800	62800	85.2	1	
77	600	10	0.008	39	71900	61000	84.8	1	
78	400	20	0.008	39	69900	59100	84.5	1	
79	400	10	0.010	39	68600	58000	84.5	1	
80	600	3	0.015	40	67400	49800	74.0	2	
81	400	9	0.020	40	62800	44500	70.9	2	
82	400	5	0.025	41	58200	39800	68.6	3	

【0049】表3の結果から明らかなように、磁器中のカーボン含有量が0.02重量%以下である場合には、カーボン量が0.02重量%よりも多い場合に比べてQ値が高くかつ安定するとともに、高温(120°C)での室温(25°C)に対するQ値の保持率がさらに高くなることがわかる。

【0050】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、少なくともL a、A 1、S rおよびT iを含有する特定比率の複合酸化物に対してさらにMnを添加することにより、高周波領域において高い誘電率及び高いQ f値を有するとともに、共振周波数の温度係数 τ_f を安定に小さく制御することができるとともに、高Q値を安定させ、50 室温(25°C)に対する高温(120°C)でのQ値の保

持率を高く維持することができる。

【0051】これにより、本発明の高周波用誘電体磁器組成物は、例えば、自動車電話、コードレステレホン、パーソナル無線機、衛星放送受信機等の装置において、マイクロ波やミリ波領域において使用される共振器用材料やM I C用誘電体基板材料、誘電体導波線路、誘電体アンテナ、その他の各種電子部品等に適用され、特に、誘電体共振器用として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の誘電体共振器を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1・・・金属ケース
- 2・・・入力端子
- 3・・・出力端子
- 4・・・誘電体磁器

【図1】

